

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-049768 (JP, 7-101318, B2)
(43)Date of publication of application : 02.03.1988

(51)Int.Cl. G03G 9/08

(21)Application number : 61-192862 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC
(22)Date of filing : 20.08.1986 (72)Inventor : MISAWA AKIRA
HISAMATSU KAZUO
HAGIWARA KAZUO
HATA MASAOKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance fixability, spreadability, and offset resistance of a toner by using the toner composed essentially of a specified linear polyurethane- modified polyester.

CONSTITUTION: The toner composition is composed essentially of the linear polyurethane- modified polyester (C) obtained by reacting the linear polyester (A) with diisocyanate (B), and it has a glass transition point of 40W80° C and an acid value of ≤ 5 . The polyester to be used as said component A is the polycondensation product of dicarboxylic acid, such as isophthalic acid, and diol, such as diethylene glycol, and it has a number average molecular weight of 1,000W20,000, and an acid value of ≤ 5 , and substantially it has hydroxyl groups on the terminal. The component (C) is obtained by reacting 0.3W0.95mol of the component (B), such as diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, with 1mol of the component (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

English Translation of JP, 7-101318, B2

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
3. The drawings and tables are not translated.

[Claims for the Patent]

[claim 1]

Dicarboxylic acid is become than diol, with a linearity urethane denaturation polyester resin (C) which number average molecular weight is 1000-20000, and acid value reacts diisocyanate (B) of 0.3-0.95 mol per linear polyester resin (A) 1 mol that the end basis suffers from than a hydroxyl group substantially of less than or equal to 5, and is provided and a glass transition temperature of the resin (C) are electronograph business toner compositions including acid value 5 being based on the thing which is the following at 40-80 degrees Celsius.

[Detailed Description of the Invention]

(a field of industrial application)

The present invention relates to a toner composition for electronograph.

(prior art:)

In late years colorization of a manuscript is coped with, and, in electronograph, it is with the problem that development to full color electronograph is important with increase of copying information and diversification.

In addition, it is the problem that it is important that high-speed copying is achieved for the purpose of planning promotion of efficiency of copying work.

There are a lot of places that are due to establishment of full color electrophotography and a design of the copier which was able to include copying mechanism for the achievement of high-speed copying, but a problem does not solve only in this. Development material to use, a property of a toner in particular are that is to say depended on greatly.

However, it is the present conditions in a conventional toner that a satisfactory thing is not always provided for high-speed full color electronograph use.

Basics should refer in an extension line of a single color color so that, for example, full color electrophotography is mentioned in Society of Electrophotography of Japan magazine 1,31-58 (1986) as the reason for this, of single color, because color mixture to depend was done with the subject to put on top of one another, as much as it is in complicated mixture color, thickness of the class of toners increases, thickness of the class of toners is big, and it changes, and that a preferable picture of color plasticity cannot be got in flatness is given in a picture after was settled by a color and the light and shade.

While there is with the thing that such problems depend on a heat fixation characteristic of a toner to use greatly, what is solved only in general ideas such as the minimum fixation temperature that seem to have been argued conventionally, fixation strength is impossible.

In other words if preferable full color image of color plasticity will be got in flatness, it is

indispensable for a deferred malleability equal thing of a toner at the time of heat fixation that osmosis to a copy sheet is good, and it becomes a big reason that a toner equal thing to be based on a binder of the conventional styrene subject was not able to achieve this in a toner to be based on a binder of the polyester subject having bridging structure partially.

If, for example, low molecular weight, a binder of a low softening point use low molecular weight, a binder pro-styrene of a low softening point or polyester of low molecular weight of comparison as a means for solving problem in this, and a high toner of deferred malleability will be got, because a softening point and a glass transition point are low, save characteristics are remarkable, and it turns worse, in the high temperature fixation temperature that seems to get the smoothness that, besides, is good and color plasticity, offset characteristics resistance are remarkable, and it falls, disorder of a picture produces, there is a big problem in practical use.

In addition, a binder of the polyester subject built a bridge partially can be fixed, and a temperature level is wide, and it is the materials that it is preferable in high speed copying, but a gelation structure part of the whole binder resins shows behavior of so-called rubber elasticity, after deferred malleability at the time of heat fixation and osmosis to paper are remarkable and are bad, and a provided picture is poor in smoothness, because, as for the toner including the polyester resin binder that carboxylic acid of higher than 3 values is used, and was built a bridge, the end carboxyl group density is high, it is inferior to resistance against humidity, a fall of an image quality is run over in a fall equal thing of quantity of charging with electricity of a toner by influence of water in high humidity, and it is waked up, and there is a problem in practical use.

(the problems that invention is going to solve)

The present invention was made to provide the heat fixity toner that solved problems as shown in statement above.

It is an object of this invention is to provide a, even more particularly, offset resistance-related good heat fixation business toner.

Even more particularly, be superior to the various kinds of performance that a toner requires in practical use namely save characteristics, and be superior to polyvinyl chloride plasticity resistance and object of the invention provides a heat fixation business toner to satisfy that a stable picture is provided in a high temperature high humidity condition in an equal thing at continuation use time for a long term.

In other words a kind of used binder resins, a frame and a molecular weight range and a thermal characteristic, mechanical properties are considered, it was preferable, and still and a toner having performance such as high speed copying characteristics was realized in practical use as a normal single color toner としてはもちろんの thing, a full color business toner.

(means to solve problems)

As a result that the people of present invention examined zealously to solve a problem of these, fixity is preferable a toner to be based on a linearity urethane denaturation polyester resin (C) which diisocyanate (B) is reacted in linear polyester resin (A), and is provided, and still and deferred malleability of a toner at the time of fixation is good, and color plasticity is good in flatness, and a provided picture finds that offset characteristics resistance are good, save characteristics of a toner to be based on the at the same time resin, polyvinyl chloride plasticizer characteristics

resistance were good, and that, even more particularly, an image quality in high temperature high humidity was good in a stability equal thing of a picture at the time of continuation use for a long term was found, and it was completed with the present invention.

The present invention that is to say becomes dicarboxylic acid than diol, with a linearity urethane denaturation polyester resin (C) which number average molecular weight is 1000-20000, and acid value reacts diisocyanate (B) of 0.3-0.95 mol per linear polyester resin (A) 1 mol that the end basis suffers from than a hydroxyl group substantially of less than or equal to 5, and is provided and a glass transition temperature of the resin (C) relate to an electronograph business toner composition including acid value 5 being based on the thing which is the following at 40-80 degrees Celsius.

With linear polyester resin (A) to refer to to the present invention, it is provided by means of 2 values carboxylic acid and polycondensation of diol. For example, malonic acid, succinic acid, azelaic acid, a sebacate, fatty series dibasic acids such as ヘキサヒドロ phthalic anhydride, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, itaconic acid, aliphatic unsaturation dibasic acids such as citraconic acid and aromatic series dibasic acid equal things such as phthalic anhydride, phthalic acid, terephthalic acid, isophthalic acid can exemplify these lower alkyl ester and acid halogenide for dicarboxylic acid to refer to here.

In addition, for example, an ethylene glycol, 1,2- propylene glycol, 1,3- propylene glycol, 1,2-butanediols, 1,3- butanediols, 1,4- butanediols, 1,6- hexanediols, neo-pentyl glycols, diethylene glycol, dipropylene glycol, a cyclohexanedimethanol, 水添 bisphenol A, a bisphenol A ethylene oxide addition, a bisphenol A propylene oxide addition, polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol can be exemplified for diol to refer to here.

Well-known high temperature polycondensation, solution polycondensation, interface polycondensation are usually used as a method of polycondensation.

As for the dicarboxylic acid and the use ratio of diol, 0.8-1.4 are usually common at the rate of a hydroxyl group of the latter as opposed to a carboxyl group of the former.

In addition, it is preferable for molecular weight of the polyester resin (A) to be 1000-20000 with number average molecular weight, and 2000-10000 in particular are preferable. Number average molecular weight 1000 of (A) is less than, and offset characteristics of urethane denaturation resin (C) resistance deteriorate and are unfavorable and when 20000 is gone over, smoothness of the fixity picture which can be amounted to of urethane denaturation resin (C) falls and is unfavorable.

In addition, for example, for diisocyanate (B) to say to the present invention, hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI), triisocyanate (TDI), 4,4 diphenyl methane - ' - diisocyanate (MDI), xylylene diisocyanate (XDI), tetramethyl xylylene diisocyanate (TMXDI) can be exemplified.

The range that is usually used of diisocyanate (B) is 0.3-0.95 mol per polyester resin (A) 1 mol, and 0.5-0.9 mol in particular are preferable. Diisocyanate (B) is under 0.3 mol, and offset characteristics resistance and polyvinyl chloride plasticizer sex resistance fall and are unfavorable and smoothness of the picture which they settle when 0.95 mol are gone over, and is provided falls and is unfavorable.

In addition, it is preferable it is preferable for a glass transition temperature of a linear urethane denaturation polyester resin (C) to be 40-80 degrees Celsius, and to be 50-70 degrees Celsius in

particular. Blocking characteristics resistance deteriorate with under 40 degrees Celsius, and a glass transition temperature is unfavorable, and minimum fixation temperature is high when 80 degrees Celsius are gone over and, besides, picture smoothness falls and is unfavorable.

Even more particularly, because decrease of quantity of charging with electricity of a toner is big in the developing in high temperature high humidity when preferred, it goes over 5 as for acid value 5 of a linear urethane denaturation polyester resin (C) to be the following, the background density rises, and a clear picture is not provided and is unfavorable.

In addition, with the urethane bridging polyester resin which ingredients such as 3 values carboxylic acid or triols were used as a polyester resin, and was provided, it could settle, and, in the temperature range, slightly than a case with the use of a linearity urethane denaturation polyester resin (C) of the present invention minimum fixation temperature was high, and the range did not produce the big problem as for this point of a small thing, but, in general terms, the picture which it settled, and was provided was poor in smoothness, and it was badness of deferred malleability of the toner that it was put on top of one another, and could seem to be offered in copying.

Is recognized in the urethane bridging polyester resin which a similar thing reacts many sensuality isocyanate in linear polyester resin (A), and is provided, it is conceivable with the cause that can achieve the deferred malleability that a thing including gel structure is good or smoothness of a picture by the end of binder resins in the case of neither.

Smoothness of a low only picture was insufficient, and, about divergence type urethane denaturation polyester of the degree that did not have gel structure ha'p'orth used polyvalence carboxylic acid, polyol or many sensuality isocyanate, and to be provided, the degree was not able to achieve enough object of the invention.

For example, a linear urethane denaturation polyester resin (C) can be got by the following methods. Linear polyester resin (A) is preferable alone, and, in solution including linear polyester resin (A), diisocyanate (B) is lumped together in temperature 50-120 degrees Celsius, it is divided, and it is that is to say spent, it continues being responded for several hours, it should be processed at an unnecessary solvent, water, a survival monomer and a high temperature high vacuum to remove bad smells by heat degradation things at the stage that reaction concluded. As for the linear polyester resin (A) method independent, to react diisocyanate (B) in a fusion state, a state of control urethane denaturation resin (C) which can be amounted to of reaction is stable, and, here, a uniform thing is hard to be provided, it is not profitable.

After, in an arbitrary coloring agent, the degree that, if required, did not decrease advantage offered by the invention, wax was mixed with, in addition, strange shell mixers in colophonium, oil resin, a coloring agent and an a little electric charge preparation agent equal thing acrylic acid resin, styrene resin, epoxy resin, mallein when it powdered in particle size of 0.5-5mm with the, for example, linearity urethane denaturation polyester resin (C) for the most general method to get a toner composition for electronograph of the present invention, a method a crush, minute grade do the lump that can be melt-kneaded at temperature 100-150 degrees Celsius in kneaders, and to get as a particle of particle size 5-20 μ m is given.

In this way a toner composition for provided electronograph gives a clear picture by low heat capacity and high-speed copying, smoothness of the picture which is enough at the time of copying

in a multi-layer stack is had and an equal thing can maintain the image quality that is good in copying in high temperature high humidity at long usage time, even more particularly, was superior to save characteristics, crash-worthiness of a toner and powder fluidity and was able to be extremely superior to a full color equal thing as single color high speed copying business.

(an example)

It is shown to that linear, example production a polyester resin (C) denaturation urethane of the present invention next, and the present invention is explained by an example and a comparative example concretely.

In addition, "a department" presents w/t part afterward unless it is declined in particular.

Production example I - XIV

附 does a return current refrigerator, a water separator, a nitrogen gas introduction pipe, a thermometer and a stirrer to 514 shares of flasks, while dicarboxylic acid shown to table 1 and diol are taught, and introducing nitrogen in a flask, a polyester resin (A) of the property that dehydration polycondensation was performed at 内温 240 degrees Celsius, and was shown to an outside front cover was got. After having cooled 内温 to 140 degrees Celsius afterwards, xylene of w/t part shown for table 1 was spent, and xylene solution of a polyester resin (A) was got.

In addition, diisocyanate of w/t part shown to table 1 is reacted as against 100 w/t parts for four hours in a solid in xylene solution of this polyester resin (A), after having confirmed that solution viscosity did not change in timewise, 附 does a vacuum de-solvent device to a flask, removal did xylene in a high temperature under vacuum, and urethane denaturation polyester resin I - XIV having a property shown to an outside front cover was got.

Comparison production example i - viii

After polycondensation did dicarboxylic acid and diol shown to for table 2 by a method same as production example I - XIV, diisocyanate shown to table 2 was used, and urethane denaturation polyester resin i - viii having a property of the list was got.

Comparison production example ix - xiv

Dicarboxylic acid, diol shown to table 3 and polyvalence carboxylic acid, polyol are mixed with a strange shell mixer in polyvalence isocyanate and the dry nitrogen current of air bottom that showed the solidity resin which polycondensation is done, and is provided to back table 3 that powdered to 0.5-5mm in a cutter mil, two axis kneaders were used promptly, and a provided mixture was melt-kneaded at 180 degrees Celsius, and urethane bridging polyester resin ix - xiv having a property shown to table 3 was got.

An example and a comparative example

It is mixed with a strange shell mixer with a coloring agent at the ratio that showed production example I - XIV and solidity resin provided by means of comparison production example i - xiv to table 4 and table 5 after a crush, a fault powdered in a cutter mil after kneading at 150 degrees Celsius by two axis pushing out airplane for 30 minutes, and a toner fault particle of about 0.8mm particle size was got.

This rough particle is crushed with a jet crusher slightly, subsequently minute grade was done by grade airplane for a current of air, and toner particle of particle size 5-20 μ m (one percent by weight

equal to or less than 5 μ m, 20 μ m, particle of about 10 μ m ave. particle size including two percents by weight) was got.

Save characteristics of this toner particle were shown for table 4 and table 5.

95 ferrite carrier (F- 150 made in 145-350 mesh, Japanese iron powder Co., Ltd.) w/t parts were mixed with these five toner particle w/t parts next, and it was assumed developer.

Using a magnetic brush method copier comprising OPC photo conductor, the result that examined fixity of this toner, offset characteristics, a characteristic and picture smoothness when a stack was copied, a characteristic in high temperature high humidity was shown to table 4 and table 5.

The note of the above-mentioned lists is as follows.

Note 1) A bisphenol A propylene oxide addition, a product made in Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

2) Diethylene glycol

3) The ratio of a mol chemical equivalent of a hydroxyl group as opposed to carboxy basis mol chemical equivalent in raw materials

4) JIS K -5400 is depended on

5) Number average molecular weight (the value that calculated normal polystyrene by GPC as standard)

6) diphenyl methane -4,4' - diisocyanate

7) The ratio of the number of the mols of diisocyanate (B) as opposed to the number of the mols of a polyester resin (A) calculated than number average molecular weight

8) Weight average molecular weight (the value that calculated normal polystyrene by GPC as standard)

9) A glass transition temperature (a value found by DSC)

10) An addition (a product made in Mitsubishi Kasei Corp.) as opposed to glycerin 1 mol of triisocyanate 3 mol

11) MA-100 (a product made in Mitsubishi Kasei Corp.)

12) C.I. solvent red 83 (a product made in Co., Ltd. Hodogaya chemistry)

13) C.I. solvent black 7 (a product made in Co., Ltd. orient chemistry)

14) A cohesion state of toner particle after having left unattended at 50 degrees Celsius for 24 hours was judged to be as follows.

◎; It does not cohere at all.

○; It slightly coheres, but when a container is waved lightly, it easily comes loose, there is not a problem in practical use.

△; There is one part of the agglomerates which do not come loose.

×; A lump of earth is completely become.

15) The the lowest fuser roll surface temperature that it is necessary that a percent by weight of the toner that arrival at postscript that close typesetting Kurobe of 1cm \times 1cm corner is rubbed with a taper friction examination machine, and was examined remains in shows higher than 90% to.

16) A fused toner bonds to a fuser roll, it is the the lowest fuser roll surface temperature that begins to cause so-called offset phenomenon fixed to carbon paper again.

17) Quantity of the toner that bonded to cloth of white background of a background was judged to

be by contact.

18) A black degree of close typesetting Kurobe was judged to be by contact.

19) Degree of toner film thickness Mino difference to change step by step when 1-4 times same pictures were put, and it was copied was judged to be by contact.

◎; Smoothness is very preferable.

○; Smoothness is preferable.

△; It is smoothness of degree in practical use without a problem.

×; It is completely poor in smoothness.

20) 50,000 pieces of continuous pictures after having copied were compared with the 50th piece picture, and a picture defect was judged by contact.

21) After having left unattended in 30 degrees Celsius, 85% relative humidity for 72 hours, a copying examination is performed, an examination same as note 17) was performed.

22) An examination same as note 18) was performed in a condition same as note 21).

23) After put a polyvinyl chloride film on top of one another on close typesetting Kurobe of 5cm×5cm, and load of 50g/cm² was taken at 50 degrees Celsius for 24 hours, and having left unattended, a film is exfoliated at room temperature. A shift state to a polyvinyl chloride film of a toner of this case was judged to be by contact.

◎; Dye and a shift of a toner are not accepted at all.

○; Only dye shifts.

△; A department of a toner shifts.

×; Most of toners shift.

(an effect of the invention)

About an electronograph business toner composition the fixity which was not able to be achieved is preferable by prior art, and still and deferred malleability of a toner at the time of fixation is good, and a provided picture be superior to in flatness and offset characteristics resistance and save characteristics, polyvinyl chloride plasticizer characteristics resistance according to the process of the present invention and can give an equal thing a stable picture in a high temperature high humidity condition at continuation use time for a long term, it is achieved in practical use by satisfied degree.

This was prior-art, and accomplishment, number average molecular weight were 1000-20000, and acid value achieved that it was a long-time problem by dicarboxylic acid and diol because with a linearity urethane denaturation polyester resin (c) which the end basis reacted diisocyanate (B) of 0.3-0.95 mol per linear polyester resin (A) 1 mol that it was than a hydroxyl group for substance of less than or equal to 5, and was provided and a glass transition temperature of a thing (c) of the resin adopted an electronograph business toner composition including acid value 5 being based on the thing which was the following at 40-80 degrees Celsius.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-101318

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)11月1日

(51) Int. Cl.[°]
G 0 3 G 9/087

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08 3 3 1

発明の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願昭61-192862

(22) 出願日 昭和61年(1986)8月20日

(65) 公開番号 特開昭63-49768

(43) 公開日 昭和63年(1988)3月2日

(71) 出願人 999999999

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72) 発明者 三沢 晃

神奈川県鎌倉市大船3丁目12番9号

(72) 発明者 久松 和男

神奈川県中郡大磯町高麗2-11-45

(72) 発明者 荻原 和雄

神奈川県横須賀市浦賀町5丁目42番地99

(72) 発明者 秦 正昭

神奈川県藤沢市下土樋1964-5

審査官 菅野 芳男

(56) 参考文献 特開 昭60-283950 (J P, A)

特開 昭60-98444 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸とジオールより成り、数平均分子量が1000～20000で、酸価が5以下の実質的に末端基が水酸基より成る線状ポリエステル樹脂 (A) 1モル当たり、0.3～0.95モルのジイソシアネート (B) を反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) で、かつ当該樹脂 (C) のガラス転移温度が40～80℃で酸価が5以下であるものを主成分とする事の特徴とする電子写真用トナー組成物。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真用トナー組成物に関する。

(従来の技術)

近年、電子写真においては、複写情報の増大、及び多様化に伴い、原稿のカラー化に対応してフルカラー電子写

真への展開が重要な課題となって来ている。

また、複写作業の効率化を計る目的で、高速複写を達成する事が重要な課題である。

フルカラー電子写真法の確立及び高速複写の達成には複写機構を含めた複写機の設計に負うところも少なくないが、これだけでは問題は解決しない。即ち、使用する現像材料、特にトナーの性質に大きく依存する。

しかしながら、従来のトナーでは高速フルカラー電子写真用としては必ずしも満足なものが得られていないのが現状である。

この理由として、フルカラー電子写真法は例えば電子写真学会誌1, 31～58 (1986) に記載されている様に、基本的には単色カラーの延長線上とも言えるべき単色の重ね合わせによる色混合を主体としたものである為、複雑な混合色になればなる程トナー層の厚みが増し、定着された

後の画像において色及び濃淡によりトナー層の厚みが大きく変化して、平滑で色再現性の良い画像を得る事ができない事が挙げられる。

このような問題点は使用するトナーの熱定着特性に大きく依存するもので有りながら、従来議論されて来た様な最低定着温度、定着強度等の概念のみでは解決する事は不可能である。

すなわち、平滑で色再現性の良いフルカラー画像を得ようとするれば、熱定着時におけるトナーの延展性並びに複写用紙への浸透性が良好である事が不可欠であり、従来のスチレン主体のバインダーを主成分とするトナー並びに部分的に架橋構造を有するポリエステル主体のバインダーを主成分とするトナーではこれを達成し得なかった事が大きな理由となっている。

これを解決する手段として低分子量、低軟化点のバインダー、例えば低分子量、低軟化点のスチレン系バインダーまたは比較的分子量のポリエステルを用いて延展性の高いトナーを得ようとするれば、軟化点及びガラス転移点が高い為保存性が著しく悪化し、しかも良好な平滑性及び色再現性を得る様な高温定着温度においては、耐オフセット性が著しく低下し、画像の乱れが生じ、実用上大きな問題がある。

また、部分的に架橋されたポリエステル主体のバインダーは定着可能温度域が広く、高速複写には好適な材料であるが、バインダー樹脂中のゲル化構造部分はいわゆるゴム弾性的挙動を示し、熱定着時における延展性及び紙への浸透性が著しく悪く、得られる画像は平滑性に乏しいものである上、3価以上のカルボン酸を用いて架橋されたポリエステル樹脂バインダーを含むトナーは、末端カルボキシル基濃度が高いため、耐湿性に劣り、高温時の水分の影響によりトナーの帯電量の低下並びに画像品質の低下をひき起こし実用上問題がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上述の如き問題点を解決した熱定着性トナーを提供するためになされたものである。

本発明の目的は、定着性が良好でかつトナーの延展性が良く、定着後の画像が平滑であり、さらに耐オフセット性の良好な熱定着用トナーを提供することにある。

さらに本発明の目的は、実用上トナーに要求される種々の性能、すなわち保存性に優れ、耐塩ビ可塑性に優れ、かつ長期連続使用時並びに高温高湿度条件においても安定した画像が得られる事を満足する熱定着用トナーを提供するものである。

すなわち、使用されるバインダー樹脂の種類、骨格及び分子量範囲並びに熱的特性、機械的特性等を考慮し、通常の単色トナーとしてはもちろんの事、フルカラー用トナーとして実用上好適であり、なおかつ高速複写性等の性能を有するトナーを実現させたものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、これ等の課題を解決するために鋭意検討

した結果、線状ポリエステル樹脂(A)にジイソシアネート(B)を反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル樹脂(C)を主成分とするトナーが定着性が良く、なおかつ定着時におけるトナーの延展性が良好であり、得られる画像が平滑で色再現性が良好であり、耐オフセット性が良好である事を見出し、同時に当該樹脂を主成分とするトナーの保存性、耐塩ビ可塑性が良好でさらに長期連続使用時における画像の安定性並びに高温高湿時の画像品質が良好である事を見出し本発明を完成した。

即ち、本発明はジカルボン酸とジオールより成り、数平均分子量が1000~20000で酸価が5以下の実質的に末端基が水酸基より成る線状ポリエステル樹脂(A)1モル当たり、0.3~0.95モルのジイソシアネート(B)を反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル樹脂

(C)で、かつ当該樹脂(C)のガラス転移温度が40~80℃で酸価が5以下であるものを主成分とする事の特徴とする電子写真用トナー組成物に関するものである。

本発明に言う線状ポリエステル樹脂(A)とは、2価カルボン酸とジオールの重縮合によって得られるものである。ここで言うジカルボン酸としては、例えばマロン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族二塩基酸並びにこれらの低級アルキルエステル及び酸ハロゲン化物等を例示する事ができる。

また、ここで言うジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を例示する事ができる。

重縮合の方法としては、通常、公知の高温重縮合、溶液重縮合、界面重縮合等が用いられる。

ジカルボン酸とジオールの使用割合は通常、前者のカルボキシル基に対する後者の水酸基の割合で0.8~1.4が一般的である。

また当該ポリエステル樹脂(A)の分子量は、数平均分子量で1000~20000である事が好ましく、特に2000~10000が好ましい。(A)の数平均分子量が1000未満ではウレタン変性樹脂(C)の耐オフセット性が低下して好ましくなく、20000を越えるとウレタン変性樹脂(C)の定着性及び得られる画像の平滑性が低下して好ましくな

い。

また本発明に言うジイソシアネート (B) としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) 等を例示する事ができる。

ジイソシアネート (B) の通常用いられる範囲はポリエステル樹脂 (A) 1モル当たり0.3~0.95モルであり、特に0.5~0.9モルが好ましい。ジイソシアネート (B) が0.3モル未満では耐オフセット性及び耐塩ビ可塑剤性が低下して好ましくなく、0.95モルを越えると定着して得られる画像の平滑性が低下して好ましくない。

また、線状ウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) のガラス転移温度は40~80℃である事が好ましく特に50~70℃である事が好ましい。ガラス転移温度が40℃未満では耐ブロッキング性が低下して好ましくなく、80℃を越えると最低定着温度が高く、しかも画像平滑性が低下して好ましくない。

さらに、線状ウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) の酸価は5以下である事が好ましく、5を越えると高温高湿時の現像においてトナーの帯電量の減少が大きい、バックグランド濃度が上昇し鮮明な画像が得られなく好ましくない。

またポリエステル樹脂として3価カルボン酸またはトリオール等の成分を用いて得られたウレタン架橋ポリエステル樹脂では、定着可能温度範囲は、本発明の線状ウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) を用いた場合よりやや最低定着温度が高く、範囲は狭いもののこの点に関しては大きな問題は生じなかったが、定着して得られる画像は一般に平滑性に乏しく、重ね合わせ複写には供し得ない様なトナーの延展性の劣悪なものであった。

同様な事が線状ポリエステル樹脂 (A) に多官能イソシアネートを反応させて得られるウレタン架橋ポリエステル樹脂においても認められ、いずれの場合もバインダー樹脂中にゲル構造を含む事が良好な延展性または画像の平滑性を達成し得ない原因と考えられる。

多価カルボン酸、多価アルコールまたは多官能イソシアネートをごく少量用いて得られるゲル構造を有しない程度の分岐型ウレタン変性ポリエステルについては、程度は低いものの画像の平滑性が不充分で、本発明の目的を十分に達成し得るものではなかった。

線状ウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) は例えば以下のような方法で得ることができる。即ち、線状ポリエステル樹脂 (A) 単独、好ましくは線状ポリエステル樹脂 (A) を含む溶液に、ジイソシアネート (B) を温度50~120℃において一括または分割して投入し、数時間反応を続け、反応が完結した段階で不要な溶剤、水分、残存モノマー及び熱劣化物等による臭気等を除去するため

の高温高真空中で処理すれば良い。ここで、線状ポリエステル樹脂 (A) 単独にジイソシアネート (B) を熔融状態で反応させる方法は反応の制御及び得られるウレタン変性樹脂 (C) の状態が安定して画一的なものが得られ難く、有利ではない。

本発明の電子写真用トナー組成物を得る最も一般的な方法としては、例えば上記線状ウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) を0.5~5mmの粒径に粉碎したものと、任意の着色剤、更に必要であれば本発明の効果を低下させない程度に、アクリル樹脂、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、マレイン化ロジン、石油樹脂、着色剤及び少量の荷電調整剤並びにワックスを加えてヘンシェルミキサー等で混合した後、ニーダー等で温度100~150℃で熔融混練し得られる塊を粉碎、分級して粒径5~20 μ mの粒子として得る方法が挙げられる。

このようにして得られた電子写真用トナー組成物は、低熱量且つ高速複写で鮮明な画像を与え、多層重ね合わせて複写時にも充分な画像の平滑性を有し、かつ長期使用時並びに高温高湿度時の複写においても良好な画像品質を維持する事ができ、さらにトナーの保存性、耐衝撃性及び粉体流動性に優れ、フルカラー並びに単色高速複写用として極めて優れたものである。

(実施例)

次に本発明の線状ウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) 製造例を示すとともに、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

なお、以後「部」は特にことわらない限り重量部を表す。

製造例 I ~ XIV

514口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計、及び攪拌装置を附し、表1に示したジカルボン酸及びジオールを仕込みフラスコ内に窒素を導入しながら内温240℃で脱水重縮合を行って表1に示した性質のポリエステル樹脂 (A) を得た。その後、内温を140℃まで冷却した後、表1に示した重量部のキシレンを投入して、ポリエステル樹脂 (A) のキシレン溶液を得た。

このポリエステル樹脂 (A) のキシレン溶液中の固形分100重量部に対して、表1に示した重量部のジイソシアネートを加えて4時間反応させ、溶液粘度が経時的に変化しなくなった事を確認した後、フラスコに真空脱溶剤装置を附し、高温減圧下にキシレンを留去して、表1に示した性質を有するウレタン変性ポリエステル樹脂 I ~ XIVを得た。

比較製造例 i ~ viii

製造例 I ~ XIVと同様の方法で、表2に示したジカルボン酸とジオールを重縮合した後、表2に示したジイソシアネートを用いて同表の性質を有するウレタン変性ポリエステル樹脂 i ~ viiiを得た。

比較製造例 ix ~ xiv

表3に示したジカルボン酸、ジオール及び多価カルボン酸、多価アルコールを重縮合して得られる固形樹脂をカッターミルにて0.5～5mmに粉碎した後表3に示した多価イソシアネートと乾燥窒素気流下にヘンシェルミキサー

で混合し、得られた混合物をただちに2軸混練機を用いて、180℃で熔融混練して、表3に示した性質を有するウレタン架橋ポリエステル樹脂ix～xivを得た。

表1 製 造 例 I ～ XIV

	樹脂No.	I	II	III	IV	V	VI	VII
ポリエステル樹脂(A)	KB300 K (部) ¹⁾	76.1	69.5	51.6	51.6	51.6	51.6	51.6
	DEG (部) ²⁾	—	5.3	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9
	イソフタル酸 (部)	30.6	32.2	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5
	OH/COOH ³⁾	1.4	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	脱水量 (部)	6.7	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	キシレン (部)	100	100	100	100	100	100	100
	酸価 ⁴⁾	0.8	0.7	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	Mn ⁵⁾	1100	2000	3000	3000	3000	3000	3000
ウレタン変性樹脂(C)	MDI (部) ⁶⁾	15.9	8.8	2.5	4.2	5.8	7.5	7.9
	(B)/(A) ⁷⁾	0.7	0.7	0.3	0.5	0.7	0.9	0.95
	Mn	4000	7000	4000	6000	10000	13000	15000
	Mw ⁸⁾	3.5万	8万	2万	5万	10万	20万	24万
	Tg (°C) ⁹⁾	57	58	57	58	59	60	60
	酸価	0.8	0.7	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

	樹脂No.	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
ポリエステル樹脂(A)	KB300 K (部) ¹⁾	49.5	48.6	76.1	68.1	44.6	26.4	51.6
	DEG (部) ²⁾	15.0	14.7	—	5.2	20.2	32.0	15.9
	イソフタル酸 (部)	45.5	46.9	30.6	34.2	44.9	53.1	41.5
	OH/COOH ³⁾	1.05	1.00	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	脱水量 (部)	10.0	10.2	6.7	7.4	9.7	11.5	8.8
	キシレン (部)	100	100	100	100	100	100	100.2
	酸価 ⁴⁾	1.3	1.5	1.2	1.0	0.8	0.3	4.5
	Mn ⁵⁾	9000	19000	2900	2800	3000	3100	2700
ウレタン変性樹脂(C)	MDI (部) ⁶⁾	1.9	0.4	6.0	6.2	5.8	5.6	7.6
	(B)/(A) ⁷⁾	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	Mn	25000	50000	10000	9000	10000	11000	9000
	Mw ⁸⁾	30万	50万	10万	9万	10万	11万	10万
	Tg (°C) ⁹⁾	60	63	78	68	52	43	57
	酸価	1.3	1.5	1.2	1.0	0.8	0.3	4.5

表1 比較製造例 i ~ xiv

	樹脂No	i	ii	iii	iv	v	vi	vii	viii
ポリエステル樹脂(A)	KB300 K (部)	80.7	48.6	51.6	51.6	14.6	76.1	51.6	51.6
	DEG (部)	—	14.7	15.9	15.9	39.6	—	15.9	15.9
	イソフタル酸(部)	24.3	46.9	41.5	41.5	58.5	30.6	41.5	41.5
	OH/COOH	1.6	1.00	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	脱水量 (部)	5.0	10.2	9.0	9.0	12.7	6.7	8.5	8.0
	キシレン (部)	101	100	100	100	100	100	100.5	101
	酸価	4.0	0.2	0.9	0.9	0.5	1.2	6.0	10.2
	Mn	850	24000	3000	3000	2700	2900	2500	2200
ウレタン変性樹脂(C)	MDI (部)	21	0.7	1.7	8.4	6.5	7.8	7.0	8.0
	(B)/[A]	0.7	0.7	0.2	1.0	0.7	0.9	0.7	0.7
	Mn	2500	8万	3750	ゲル化	9000	12000	8000	7000
	Mw	18000	80万	1万		9万	18万	6万	5万
	Tg (°C)	57	68	60		35	85	62	61
	酸価	40	0.2	0.9		0.5	1.2	6.0	10.0

表3 比較製造例ix~xiv

樹脂No	ix	x	xi	xii	x iii	x iv
KB300 K (部)	43.2	43.2	48.3	48.3	44.3	44.3
DEG (部)	13.1	13.1	14.6	14.6	13.4	13.4
グリセリン (部)	1.4	1.4	—	—	2.6	2.6
テレフタル酸 (部)	18.8	18.8	16.4	16.4	19.8	19.8
イソフタル酸 (部)	18.8	18.8	16.4	16.4	19.8	19.8
無水トリメリット酸 (部)	4.8	4.8	4.5	4.5	—	—
OH/COOH	1.04	1.04	1.21	1.21	1.26	1.26
脱水量(部)	9.5	9.5	8.3	8.3	8.6	8.6
MDI (部)	5.7	—	5.7	—	5.7	—
GP-S-01 (部) ^(a)	—	14	—	14	—	14
Tg (°C)	61	64	62	63	59	60

実施例及び比較例

製造例 I ~ XIV 及び比較製造例 i ~ xiv によって得られた固形樹脂を粉碎後、表 4 及び表 5 に示した比率で着色剤

と共にヘンシェルミキサーにて混合し、2軸押し出し機にて150℃で30分間混練後、カッターミルにて粗粉碎して粒径約0.8mmのトナー粗粒子を得た。

この粗粒子をジェット粉碎機で微粉碎し、次いで気流分級機にて分級して粒径5~20 μ m (5 μ m以下1重量%、20 μ m以上2重量%を含む平均粒径約10 μ mの粒子)のトナー粒子を得た。

このトナー粒子の保存性を表4及び表5に示した。

次にこのトナー粒子5重量部とフェライトキャリア(145~350メッシュ、日本鉄粉(株)製F-150)95重量部とを混合し現像剤とした。

OPC感光体を備えた磁気ブラシ法複写機を使用して、このトナーの定着性、オフセット性、画像特性、並びに重ねコピーをした際の画像平滑性、高温高湿時における画像特性を調べた結果を表4及び表5に示した。

表4 実 施 例 1 ～ 15

実施例No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
樹脂No.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VI	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
樹脂重量 (部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック (部) ¹⁾	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-
アイゼンスピロンレップBF ²⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
ニグロランベースEX ³⁾	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	-
保存性 ¹⁾	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	◎
最低定着温度 (°C) ¹⁾	110	115	110	110	120	130	135	125	180	150	125	110	110	125	120
オフセット開始温度 (°C) ¹⁾	220	225	170	230	280	270<	270<	240	265	280	255	260	265	260	255
かぶり ¹⁾	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
画像濃度 ¹⁾	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い
平滑性 ¹⁾	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	○
ロングラン画像安定性 ²⁾	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
高温時かぶり ²⁾	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
高温時画像濃度 ²⁾	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い
耐塩ビ可塑性 ²⁾	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表5 比較例 1 ～ 16

実施例No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
樹脂No	i	ii	iii	v	vi	vii	viii	ix	x	xi	xii	xiii	xiv	xv	x	xi
樹脂重量 (部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック(部)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	—	—
アイゼンズビロンレックトBEH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	5	5
ニグロランベースEX	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
保存性	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
最低定着温度 (°C)	105	220	110	105	170	115	115	140	135	145	140	130	130	115	135	130
オフセット開始温度 (°C)	170	270<	140	240	280	240	230	240	240	220	220	235	230	235	235	235
かぶり	無し	無し	無し	無し	無し	無し	やや有	やや有	やや有	やや有	やや有	無し	無し	無し	無し	無し
画像濃度	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い
平滑性 ^{1,2)}	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×	×	×	×
ロングラン画像安定性	かぶり	変化なし	かぶり	かぶり	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
高温時かぶり	無し	無し	無し	無し	無し	やや有	多い	多い	多い	多い	多い	無し	無し	やや有	多い	多い
高温時画像濃度	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い
耐塩ビ可塑性	○	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

以上の表中の注は以下のとおりである。

注1) ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加

物、三井東圧化学(株)製

2) ジエチレングリコール

- 3) 原料中のカルボキシ基モル当量に対する水酸基のモル当量の比
- 4) JIS K-5400による
- 5) 数平均分子量 (標準ポリスチレンをスタンダードとしてGPCにより算出した値)
- 6) ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート
- 7) 数平均分子量より算出したポリエステル樹脂 (A) のモル数に対するジイソシアネート (B) のモル数の比
- 8) 重量平均分子量 (標準ポリスチレンをスタンダードとしてGPCにより算出した値)
- 9) ガラス転移温度 (DSCにより求めた値)
- 10) トリレンジイソシアネート3モルのグリセリン1モルに対する付加物 (三菱化成工業 (株) 製)
- 11) MA-100 (三菱化成工業 (株) 製)
- 12) C. I. ソルベントレッド83 (保土ヶ谷化学 (株) 製)
- 13) C. I. ソルベントブラック7 (オリエント化学 (株) 製)
- 14) 50℃にて24時間放置した後のトナー粒子の凝集状態を以下の様に判定した。
◎; まったく凝集していない。
○; わずかに凝集しているが容器を軽く振ると簡単にほぐれ、実用上問題はない。
△; ほぐれない凝集物が一部存在する。
×; 完全に団塊化している。
- 15) 1cm×1cm角のベタ黒部をテーパー摩擦試験機にて、摩擦試験を行った後付着残存しているトナーの重量%が90%以上を示す必要な、最低の定着ロール表面温度。
- 16) 定着ロールに溶融トナーが付着し、再度複写紙に定着されるという、所謂オフセット現象を起こし始める最低の定着ロール表面温度。
- 17) バックグラウンドの白地に付着したトナーの量を目視にて判定した。
- 18) ベタ黒部の黒色度を目視にて判定した。
- 19) 同一の画像を1~4回重ね複写した際の段階的に

変化するトナー層厚みの差異の程度を目視にて判定した。

◎; 平滑性が非常に良い。

○; 平滑性が良い。

△; 実用上問題が無い程度の平滑性である。

×; 全く平滑性に乏しい。

20) 5万枚連続複写した後の画像を50枚目の画像と比較して画像欠陥を目視にて判定した。

21) 30℃、85%相対湿度にて72時間放置した後、複写試験を行い、注17)と同様の試験を行った。

22) 注21)と同様の条件で注18)と同様の試験を行った。

23) 5cm×5cmのベタ黒部に塩ビフィルムを重ね合わせ、50℃にて24時間50g/cm²の荷重をかけて放置した後、室温でフィルムを剥離する。この際のトナーの塩ビフィルムへの移行状態を目視にて判定した。

◎; 染料及びトナーの移行がまったく認められない。

○; 染料のみが移行している。

△; トナーの一部が移行している。

×; トナーの大部分が移行している。

(発明の効果)

本発明の方法によれば、従来技術では達成できなかった定着性が良く、なおかつ定着時におけるトナーの延展性が良好であり、得られる画像が平滑でかつ耐オフセット性及び保存性、耐塩ビ可塑性性に優れ、かつ長期連続使用時並びに高温高湿度条件においても安定した画像を与える事のできる電子写真用トナー組成物について、実用上満足な程度に達成される。

これは従来技術では永年の課題であった事を、ジカルボン酸とジオールにより成り、数平均分子量が1000~2000で酸価が5以下の実質的に末端基が水酸基より成る線状ポリエステル樹脂 (A) 1モル当たり、0.3~0.95モルのジイソシアネート (B) を反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル樹脂 (c) で、かつ当該樹脂 (c) のガラス転移温度が40~80℃で酸価が5以下であるものを主成分とする事を特徴とする電子写真用トナー組成物を採用する事により達成したものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.